

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040635

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

C07C317/22
C07C315/06

(21)Application number : 07-209200

(71)Applicant : NIKKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1995

(72)Inventor : HOSODA MASAOKI
MAKINO KIMIHIRO

(54) PRODUCTION OF HIGHLY PURE 2,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone in high purity by separating a mixture of 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone with 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone produced by reacting phenol with sulfuric acid.

SOLUTION: In a mixture of 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone (2,4'-compound) with 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone (4,4'-compound) containing $\geq 15\text{wt.}\%$ 2,4'-compound, the 2,4'-compound is separated from the 4,4'-compound by solubilizing the 2,4'-compound in an aqueous solution as dialkali metal salt and precipitating the 4,4'-compound as its monoalkali metal salt in the presence of an alkali of sum of 1.6-2.2 mole times of the 2,4'-compound and 0.8-1.2 mole times of the 4,4'-compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2960869

[Date of registration] 30.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40635

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 317/22
315/06

識別記号

庁内整理番号

7419-4H

F I

C 0 7 C 317/22
315/06

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-209200

(22) 出願日 平成7年(1995)7月25日

(71) 出願人 000226161

日華化学株式会社

福井県福井市文京4丁目23番1号

(72) 発明者 細田 正昭

福井県鯖江市新横江2丁目7番25号

(72) 発明者 牧野 公博

福井県鯖江市下野田町第32番18号の5

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 高純度 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フェノールと硫酸の反応により生成する 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を分離し、高純度の 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン (以下「2, 4' - 体」という。) を 15 重量% 以上含有する 2, 4' - 体と 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン (以下「4, 4' - 体」という。) の混合物に、水溶媒中で 2, 4' - 体の 1.6 ~ 2.2 モル倍と 4, 4' - 体の 0.8 ~ 1.2 モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物の存在下に、2, 4' - 体をジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4, 4' - 体をモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2, 4' - 体と 4, 4' - 体を分離することを特徴とする高純度 2, 4' - 体の製造方法。

【特許請求の範囲】

1
【請求項1】 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物を添加し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

2
【請求項2】 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.4モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍のアルカリ金属の水酸化物に相当するアルカリを中和し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

3
【請求項3】 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍の合計量のアルカリ金属の炭酸塩を添加し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

4
【請求項4】 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロ

2
キシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍の合計量のアルカリ金属の炭酸塩を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍のアルカリ金属の炭酸塩に相当するアルカリを中和し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

10
【請求項5】 析出した4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を、20~70℃においてろ別により分離除去する請求項1~4のいずれかに記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

20
【請求項6】 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ別したる液に、酸を加えてpH4~6に調整することにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出せしめる請求項5記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

30
【請求項7】 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ別したる液を、pH6~10.5に調整することにより2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を析出せしめ、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を単離したのち水系溶媒に再溶解し、得られた水系溶液に酸を加えてpH4~6に調整することにより2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出せしめる請求項5記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

40
【請求項8】 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ別したる液に炭素数1~3の脂肪族アルコールを加え、溶媒組成を水60~90重量%及び脂肪族アルコール40~10重量%としたのち、酸を加えてpH4~6に調整することにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出せしめる請求項5記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物より、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離し、感熱記録紙用顔色剤などとして有用な高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フェノールと硫酸などの反応によって製造されるジヒドロキシジフェニルスルホン、通常多量の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと少量の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの2種の異性体の混合物として得られる。これらの異性体のうち、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、耐熱性エンジニアリングプラスチック、カラー写真用カプラーなどの原料や、感熱記録紙用顔色剤などとして広く用いられている。一方、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録紙用顔色剤として4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンより一層優れた性能を有するにもかかわらず、従来はフェノールと硫酸などのスルホン化剤との反応における2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの生成量が少なく、かつ2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの物理的、化学的性質が近似し、その単離精製が困難であるために、いまだ広く利用されるには至っていない。本発明者らは、先にフェノールと硫酸の反応により高い選択率で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法を発明した（特開平6-107622号公報）が、さらに高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに対する要求が強まってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況のもとで、フェノールと硫酸の反応により生成する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を分離し、感熱紙用顔色剤などとして有用な高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体の混合物から、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを選択的にジアルカリ金属塩とすることにより、効率よく2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離しうることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、（1）2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6～2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8～1.2モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物を添加し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離すること

を特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、（2）2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6～2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6～2.4モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8～1.2モル倍のアルカリ金属の水酸化物に相当するアルカリを中和し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、（3）2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8～1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4～0.6モル倍の合計量のアルカリ金属の炭酸塩を添加し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、（4）2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8～1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8～1.2モル倍の合計量のアルカリ金属の炭酸塩を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4～0.6モル倍のアルカリ金属の炭酸塩に相当するアルカリを中和し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをジアルカリ金属塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをモノアルカリ金属塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、（5）析出した4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を、20～70℃においてろ別により分離除去する第（1）～（4）項のいずれかに記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの

5

製造方法、(6) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ別したろ液に、酸を加えてpH4~6に調整することにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出せしめる第(5)項記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、(7) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ別したろ液を、pH6~10.5に調整することにより2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を単離したのち水系溶媒に再溶解し、得られた水系溶液に酸を加えてpH4~6に調整することにより2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出せしめる第(5)項記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、及び、(8) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ別したろ液に炭素数1~3の脂肪族アルコールを加え、溶媒組成を水60~90重量%及び脂肪族アルコール40~10重量%としたのち、酸を加えてpH4~6に調整することにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出せしめる第(5)項記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、を提供するものである。

【0005】さらに、本発明の好ましい態様として、

(9) 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍の合計量のアルカリ土類金属の水酸化物を添加し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを2つのヒドロキシル基を塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを1つのヒドロキシル基を塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、(10) 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍の合計量のアルカリ土類金属の水酸化物を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍のアルカリ土類金属の水酸化物に相当するアルカリを中和し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを2つのヒドロキシル基を塩として水溶媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを1つのヒドロキシル基を塩として析出せしめることにより、2,4'-ジヒドロキシ

6

ジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを特徴とする高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、(11) 使用する水溶媒の量が、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合計量の0.5~5.0重量倍である第(1)~(4)項及び第(9)~(10)項のいずれかに記載の高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、を挙げることができる。

10 【0006】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを15重量%以上含有する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物を使用する。ジヒドロキシジフェニルスルホンは、フェノールと硫酸を混合し、加熱して、生成する水をフェノールとの共沸混合物として留去することにより製造することができる。反応は、減圧下に行うことが好ましい。必要に応じて反応中にフェノールを追加し、水との共沸により系外に留出するフェノールを補うことができる。フェノールと硫酸のほか、例えば、トルエン、クロロベンゼン、キシレンのような水と共沸する化合物を加え、共沸により水の留出を促進することができる。本発明方法において、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物中の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量が15重量%未満であると、高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得るために分離操作を繰り返す必要があり、工程が長く、得られる高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収量が低下するので好ましくない。フェノールと硫酸の反応に際して、ホスホン酸、ホスフィン酸、リン酸のようなリン化合物を共存させることにより、生成するジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物中の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量を高めることができる。

【0007】本発明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水溶媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物を添加する。使用するアルカリ金属の水酸化物には特に制限はなく、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを使用することができるが、これらの中で、水酸化ナトリウムを特に好適に使用することができる。本発明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.4モル倍のアルカリ金属の水酸化物を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシ

フェニルスルホンの0.8~1.2モル倍のアルカリ金属の水酸化物に相当するアルカリを中和することができる。ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物に、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.4モル倍の合計量のアルカリ金属の水酸化物を添加すれば、ジヒドロキシジフェニルスルホンはジアルカリ金属塩となって速やかに水浴媒中に溶解するので、操作時間を短縮し、得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度を高めることができる。中和に使用する酸には特に制限はなく、例えば、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸類や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類を使用することができる。過剰のアルカリを酸により中和する場合には、生成した塩は塩析剤として作用する。

【0008】本発明方法において、水浴媒中に存在するアルカリ金属の水酸化物の量を2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6~2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍の合計量とすることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは実質的にジアルカリ金属塩となり、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは実質的にモノアルカリ金属塩となる。2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩より水浴媒への溶解度が大きいので、両者の溶解度差を利用して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩を水浴媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を水浴媒から析出せしめることができる。本発明方法において、水浴媒中に存在するアルカリ金属の水酸化物の量が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.6モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8モル倍の合計量未満であると、得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度が低下するおそれがある。水浴媒中に存在するアルカリ金属の水酸化物の量が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの2.2モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.2モル倍の合計量を超えると、得られる高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率が低下するおそれがある。

【0009】本発明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、水浴媒中で2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍の合計量のアルカリ金属の炭酸塩を添加することができる。使用するアルカリ金属の炭酸塩には特に制限はなく、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを使用することができるが、これらの中で、炭酸ナトリウムを特に好適に使用することができる。本発

明方法においては、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物に、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍のアルカリ金属の炭酸塩を添加したのち、酸を加えて4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍のアルカリ金属の炭酸塩に相当するアルカリを中和することができる。ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物に、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.2モル倍の合計量のアルカリ金属の炭酸塩を添加すれば、ジヒドロキシジフェニルスルホンはジアルカリ金属塩となって速やかに水浴媒中に溶解するので、操作時間を短縮し、得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度を高めることができる。中和に使用する酸には特に制限はなく、例えば、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸類や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類を使用することができる。過剰のアルカリを酸により中和する場合には、生成した塩は塩析剤として作用する。

【0010】本発明方法において、水浴媒中に存在するアルカリ金属の炭酸塩の量を2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍の合計量とすることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは実質的にジアルカリ金属塩となり、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは実質的にモノアルカリ金属塩となる。2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩より水浴媒への溶解度が大きいので、両者の溶解度差を利用して、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩を水浴媒中に溶存せしめ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を水浴媒から析出せしめることができる。本発明方法において、水浴媒中に存在するアルカリ金属の炭酸塩の量が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.8モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4モル倍の合計量未満であると、得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度が低下するおそれがある。水浴媒中に存在するアルカリ金属の炭酸塩の量が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.6モル倍の合計量を超えると、得られる高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率が低下するおそれがある。本発明方法においては、アルカリ金属の水酸化物又はアルカリ金属の炭酸塩に代えて、アルカリ土類金属の水酸化物を用いることができる。アルカリ土類金属の水酸化物を用いる場合には、水浴媒中に2,4'-ジヒドロキシジフェニル

スルホンの0.8~1.1モル倍と4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの0.4~0.6モル倍の合計量のアルカリ土類金属の水酸化物を添加し、あるいは、過剰のアルカリ土類金属の水酸化物を添加したのち酸によってその一部を中和することができる。

【0011】本発明方法において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩が水溶媒中に溶存し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩が水溶媒より析出する状態を現出せしめる方法には特に制限はなく、例えば、混合物を含む水溶媒の量や温度を調節することにより、あるいは、水溶媒に塩を加えて塩析することにより、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩のみを選択的に析出せしめることができる。温度調節による場合、適切な温度は、使用するアルカリ金属の種類、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及び4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの濃度、所望する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度などにより異なるが、通常は20~70℃、好ましくは30~50℃の温度とすることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩が溶存し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩が析出した状態とすることができる。温度が20℃未満であると、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩が析出し、得られる高純度2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率が低下するおそれがある。温度が70℃を超えると、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩が溶存し、得られる2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度が低下するおそれがある。塩析による場合、使用する塩には特に制限はなく、例えば、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウムなどを用いることができる。本発明方法において、温度調節により、あるいは、塩析により析出した4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩の分離方法には特に制限はなく、例えば、ろ過、遠心分離などによることができる。本発明方法において、温度調節により析出した4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩をろ過などにより分離したのち、さらに塩析を行うことによって、水溶媒中に残存する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩の除去を完全なものとするることができる。本発明方法において、使用する水溶媒の量は、通常は2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合計量の0.5~5.0重量倍であることが好ましく、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合計量の0.8~3重量倍であることがより好ましい。水溶媒の

量が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合計量の0.5重量倍未満であると、処理すべき混合物の濃度が高くなりすぎて操作性が劣り、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの分離に悪影響を及ぼすおそれがある。水溶媒の量が2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合計量の5.0重量倍を超えると、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン以外の成分が水溶媒中に多量に残るので、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度が低下するおそれがある。本発明方法において、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩を分離除去したのち、水溶媒中の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩を、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとして単離する。2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの単離方法には特に制限はなく、例えば、ジアルカリ金属塩を直接酸によって中和することにより単離することができ、あるいは、モノアルカリ金属塩として単離したのち、さらに中和を行うことができる。酸による中和を行う場合の溶媒は、水溶媒を用いることができ、あるいは、水と有機溶媒の水系混合溶媒を用いることができる。

【0012】本発明方法において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩が溶解した水溶媒又は水系混合溶媒のpHを4~6とすることにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩を2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとして析出せしめることができる。水溶媒又は水系混合溶媒のpHを4とすれば、溶媒中の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩は2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとなって析出するので、通常は溶媒のpHを4未満とする必要はない。水溶媒又は水系混合溶媒のpHが6を超えると、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン中に2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノアルカリ金属塩が混入し純度が低下するおそれがある。本発明方法において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩が溶解した水溶媒又は水系混合溶媒のpHを6~10.5に調整することにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンはモノアルカリ金属塩となるので、いったんモノアルカリ金属塩として単離したのち、水溶媒又は水系混合溶媒に再溶解し、得られた水系溶液に酸を加えてpH4~6に調整することにより2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとすることができる。本発明方法において使用する水系混合溶媒には特に制限はないが、水/アルコール混合溶媒を好適に使用することができる。使用するアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどを挙げるこ

できる。これらの中で炭素数 1~3 の脂肪族アルコールが好ましく、特にメタノール、エタノール及び 2-プロパノールを好適に使用することができる。アルコールの炭素数が 4 以上であると、ジヒドロキシジフェニルスルホン類又はそれらの塩が存在する水系混合溶媒が、相分離を起こすおそれがある。

【0013】本発明方法において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジアルカリ金属塩が溶解した水溶媒に脂肪族アルコールを添加し、水系混合溶媒としたのち酸による中和を行うことにより、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度をさらに向上することができる。水系混合溶媒の組成には特に制限はないが、水 60~90 重量%及び脂肪族アルコール 40~10 重量%であることが好ましい。脂肪族アルコールの量が 10 重量%未満であると、脂肪族アルコールを添加した効果が十分に発現しないおそれがある。脂肪族アルコールの量が 40 重量%を超えると、高純度 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの収率が低下するおそれがある。本発明方法においては、酸による中和により得られた 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、さらに再結晶によって精製することができる。再結晶の溶媒としては水系混合溶媒、特に水/アルコール混合溶媒を好適に使用することができる。使用するアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどを挙げることができるが、これらの中で特にメタノール、エタノール及び 2-プロパノールを好適に使用することができる。本発明方法によれば、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを 15 重量%以上含有するジヒドロキシジフェニルスルホン異性体の混合物から、純度 95~99.5 重量%の高純度 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを容易に、かつ高収率で得ることができる。

【0014】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及び 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量は、高速液体クロマトグラフィーにより定量した。

反応例 1 (ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品の製造)

反応器にフェノール 793 g、硫酸 334 g 及びホスホン酸 16.5 g を仕込み、560~260 mmHg の減圧下、150~165℃で 3 時間脱水反応を行った。フェノール水が 250 g 留出したところでフェノール 165 g を加え、260~100 mmHg の減圧下 2 時間脱水反応を行った。さらに留出液が 430 g に達したところでフェノール 165 g を加え、260~100 mmHg の減圧下

2 時間脱水反応を続けた。最終的に留出液が 570 g に達したところで反応を終了し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 49 重量%、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 50 重量%、その他の不純物 1 重量%よりなるジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品 724 g を得た。収率は 85%であった。

反応例 2 (ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品の製造)

反応器にフェノール 564 g 及び硫酸 300 g を仕込み、720~120 mmHg の減圧下 140~155℃で 5 時間脱水反応を行った。フェノール水が 145 g 留出したところでフェノール 60 g を加え、720~80 mmHg の減圧下さらに 2 時間脱水反応を行った。最終的に留出液が 200 g に達したところで反応を終了し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 20 重量%、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 79 重量%、その他の不純物 1 重量%よりなるジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品 574 g を得た。収率は 75%であった。

実施例 1

反応例 1 で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品 100 g (0.4 モル) を、水酸化ナトリウム 32 g (0.8 モル) を水 100 g に溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸 10 g (0.1 モル) を加えて 50℃まで冷却し、析出する 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にさらに硫酸を加えて pH を 5.0 に調整し、析出物をろ別乾燥して結晶 49 g を得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを 88 重量%含有していた。この結晶 40 g を 30 重量%メタノール水溶液 160 g に溶解し再結晶を行い、析出する 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 36 g を得た。得られた 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は、97 重量%であった。

実施例 2

反応例 1 で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品 100 g (0.4 モル) を、水酸化ナトリウム 32 g (0.8 モル) を水 100 g に溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸 10 g (0.1 モル) を加えて 50℃まで冷却し、析出する 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にメタノール 43 g を加えて溶媒の組成を 30%メタノール水溶液とし、pH が 5.0 になるよう硫酸を加え、析出する 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 38 g を得た。得られた 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は 98 重量%であった。

実施例 3

13

反応例1で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品100g(0.4モル)を、水酸化ナトリウム32g(0.8モル)を水100gに溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸10g(0.1モル)を加えて50℃まで冷却し、析出する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にpHが9.5になるまで硫酸を加え、析出する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩を43g得た。2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩の純度は99.2重量%であった。さらに得られた2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩を水200gに70℃で加熱溶解し、pHが5.0になるまで硫酸を加えて、析出する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン39gを得た。得られた2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は99.5重量%であった。

実施例4

反応例1で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品100g(0.4モル)を、水酸化ナトリウム24g(0.8モル)を水100gに溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸ナトリウム15gを加えて50℃まで冷却し、析出する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にpHが5.0になるまで硫酸を加え、析出する結晶46gを得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを86重量%含有していた。この結晶40gを、30重量%の2-プロパノール水溶液160gに溶解し再結晶を行い、析出する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン35gを得た。得られた2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は97重量%であった。

実施例5

反応例2で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品200g(0.8モル)を、水酸化ナトリウム68g(1.7モル)を水300gに溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸36g(0.37モル)を加えて40℃まで冷却し、析出する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にさらに硫酸を加えてpHを8.5に調整し、析出物をろ別乾燥して結晶40gを得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩を90重量%含有していた。この結晶を30重量%メタノール水溶液160gに溶解し、pHが5.0になるまで硫酸を加え、析出する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン32gを得た。得られた2,4'-ジヒドロキシジフェニ

14

ルスルホンの純度は、99.5重量%であった。

比較例1

反応例1で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品100g(0.4モル)を、水酸化ナトリウム16g(0.4モル)を水300gに溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸10g(0.1モル)を加えて50℃まで冷却し、析出する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にさらにpHが5.0になるまで硫酸を加え、析出する結晶20gを得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを51重量%含有していた。この結晶を30重量%メタノール水溶液80gに溶解し再結晶を行い、析出する結晶13gを得た。再結晶により得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを52重量%含有していた。

比較例2

反応例2で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品200g(0.8モル)を、水酸化ナトリウム32g(0.8モル)を水600gに溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸ナトリウム30gを加えて50℃まで冷却し、析出する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にpHが7.5になるまで硫酸を加え、析出する結晶24gを得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩を49重量%含有していた。この結晶を30重量%メタノール水溶液100gに溶解し、pHが5.0になるまで硫酸を加えて、析出する結晶13gを得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを50重量%含有していた。

反応例3 (ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品の製造)

反応器にフェノール564g及び硫酸300gを仕込み、720~120mmHgの減圧下140~150℃で5時間脱水反応を行った。フェノール水が145g留出したところでフェノール80gを加え、720~80mmHgに減圧下さらに4時間脱水反応を行った。最終的に留出液が220gに達したところで反応を終了し、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン10重量%、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン88重量%、その他の不純物2重量%よりなるジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品651gを得た。収率は85%であった。

比較例3

反応例3で得たジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品200g(0.8モル)を、水酸化ナトリウム64g(1.6モル)を水300gに溶解した水溶液に加えて加熱還流した。ジヒドロキシジフェニルスルホンが完全に溶解したのち、溶液に硫酸34g(0.35モル)を

15

加えて50℃まで冷却し、析出する4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのモノナトリウム塩をろ過により除去した。ろ液を室温まで冷却したのち、ろ液にpHが5.0になるまで硫酸を加え、析出する結晶28gを得た。得られた結晶は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを60重量%含有していた。この結晶を、30重量%メタノール水溶液84gに溶解し再結晶を行い、析出する結晶14gを得た。再結晶により得られた結晶

16

は、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを79重量%含有していた。

【0015】

【発明の効果】本発明方法によれば、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの混合物より、高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを容易に、かつ高収率で得ることができる。